

Avaliação do uso de etanol para eliminação de boro utilizado em fusões de amostras geológicas para determinação elementar por técnicas espectrométricas

Evaluation of the use of ethanol for elimination of boron used in geological samples fusions for elemental determination by spectrometric

Brenda da Silva Pissurno
Bolsista PCI, Técnica em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

A decomposição de amostras geológicas por meio de fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida dos compostos formados, é amplamente utilizada para amostras minerais que contém fases refratárias que não são dissolvidas com facilidade diretamente em ácidos. No entanto, tal metodologia apresenta alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final, fator indesejável para as técnicas espectrométricas utilizadas na quantificação dos analitos. A utilização do ácido bórico ou boratos de lítio como fundentes são de grande interesse, uma vez que uma grande vantagem desses fundentes é a possível remoção de excessos de B₂O₃ por meio de sua reação com etanol, que possui baixa toxicidade quando comparado com ácido fluorídrico ou metanol.

Palavras-chaves: fusão; amostras geológicas; ácido bórico; etanol.

Abstract

The decomposition of geological samples by fusion with appropriate fluxes, followed by acid dissolution of the compounds formed, is widely used for mineral samples that contain refractory phases that are not easily dissolved directly in acids. However, this methodology presents a high content of total dissolved solids (TDS) in the final solution, an undesirable factor for the spectrometric techniques used in analytes quantification. The use of boric acid or lithium borates as a flux are of great interest since a great advantage of this flux is the possible removal of excess of B₂O₃ through a reaction with ethanol, which has low toxicity when compared with hydrofluoric acid and methanol.

Keywords: melting; geological samples; boric acid; ethanol.

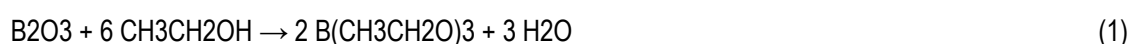
1. Introdução

A análise elementar de amostras geológicas por via úmida conta principalmente com as técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A utilização dessas técnicas analíticas requer que as amostras sólidas sejam previamente dissolvidas em meio aquoso.

Os métodos mais comumente utilizados para a dissolução de amostras geológicas são digestão ácida e fusão. A digestão ácida costuma ser preferível por conter um menor teor de sólidos totais dissolvidos (STD), fator que prejudica a sensibilidade do equipamento utilizado e pode causar problemas devido à sua deposição em partes internas da instrumentação analítica. Esse tipo de digestão faz uso de um ácido ou uma mistura de ácidos minerais (HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄) e é geralmente utilizada para a dissolução de amostras geológicas em sistemas abertos ou fechados. Entretanto, quando as amostras contêm minerais resistentes aos ácidos, a fusão é um método alternativo para a sua dissolução.

A decomposição de amostras minerais por fusão com fundentes apropriados, seguida da digestão ácida, é, portanto, muito utilizada para a dissolução de amostras geológicas cujas fases refratárias não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. Entretanto, para a quantificação dos analitos por técnicas espectrométricas como absorção atômica (EAA) e/ou ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), esse método nem sempre é adequado devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final. Além disso, análises conduzidas por ICP-MS sofrem de severo efeito de memória, devido ao acúmulo de boro nas partes internas do equipamento, o que inviabiliza a análise de soluções contendo altas concentrações de boro. Apesar disso, fundentes a base de boro, como boratos de lítio são frequentemente utilizados em fusão de amostras minerais. Por outro lado, o ácido bórico raramente é utilizado em procedimentos de fusão.

O ácido bórico quando aquecido é convertido em B₂O₃, que é recomendado para a fusão de areias, aluminossilicatos, titanitas, óxidos naturais de alumínio (ASTM, 1996). A adição de álcool metílico (metanol) à massa fundida pode promover a eliminação do boro da solução pela sua volatilização como trimetil borato (B(CH₃O)₃) (NETE *et al.*, 2010). Outra alternativa para a eliminação do boro seria pela sua reação com ácido fluorídrico (HF) e volatilização como trifluoreto de boro (BF₃). Porém, tanto o HF, quanto o metanol são substâncias reconhecidamente tóxicas. Por outro lado, o etanol também pode promover a remoção de boro pela formação do composto volátil trietil borato, B(CH₃CH₂O)₃, conforme representado pela Equação 1. Portanto, este trabalho visa o estudo da eliminação de boro de amostras minerais fundidas com boratos de lítio ou ácido bórico e avaliação da adequação das soluções obtidas para determinações elementares por técnicas espectrométricas.



2. Objetivos

Avaliar a eliminação de boro com etanol de amostras resultantes de fusão com boratos ou ácido bórico para utilização das soluções preparadas em determinações elementares por técnicas espectrométricas.

3. Material e Métodos

Amostras de materiais de referência certificados (MRC's) de minérios e rochas serão fundidas a 1000°C por período de 30 a 60 minutos. O material fundido, após arrefecimento, será misturado a álcool etílico e levado à secura por sucessivas vezes até que a massa de fundido seja constante. A massa restante será então digerida em ácido nítrico 10% (v/v) e a solução obtida será utilizada para determinação de boro residual e elementos certificados por técnicas espectrométricas como absorção atômica (EAA) e/ou ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A precisão do método será avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD) entre as réplicas de digestão e a exatidão pela recuperação analítica.

4. Resultados e Discussão e Conclusão

Neste relatório não serão apresentados resultados e conclusões. Durante este período inicial de vigência da bolsa, foi realizada uma ambientação no laboratório de digestão por via úmida, atuando no preparo de amostras diversas por via seca (fusão), para o conhecimento e familiarização com a técnica, além da revisão bibliográfica.

5. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia B. Alexandre por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade em minha profissão e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

6. Referências Bibliográficas

ASTM International Chapter 7-**Miscellaneous Dissolutions**, in **A Manual for the Chemical Analysis of Metals**, ed. T. Dulski (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996), p. 82-92.

NETE, M.; PURCELL, W.; SNYDERS, E.; NEL, J.T. **Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples**. South African Journal of Chemistry, v.63, p. 130134, 2010.